

ポリ塩化ビニルのメカノケミカル脱塩素処理に関する研究

著者	井上 毅
号	4
学位授与番号	10
URL	http://hdl.handle.net/10097/37967

氏 名	いの うえ つよし
授 与 学 位	井 上 毅
学 位 授 与 年 月 日	博士 (学術)
学 位 記 番 号	平成 18 年 12 月 15 日
学位授与の根拠法規	学術 (環) 第 10 号
最 終 学 歴	学位規則第 4 条第 2 項
	平成 7 年 3 月
	早稲田大学大学院理工学研究科応用化学専攻博士前期課程修了
学 位 論 文 題 目	ポリ塩化ビニルのメカノケミカル脱塩素処理に関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 齋藤 文良 東北大学教授 吉岡 敏明
	東北大学教授 中村 崇 東北大学講師 加納 純也

論 文 内 容 要 旨

ポリ塩化ビニル(PVC)は化学的、熱的安定性に優れ、かつ、安価であるなどの理由で日常製品のみならず工業製品としても多用されている。これら製品はやがては廃棄されるが、これを再利用するには脱塩素が不可欠である。本論文は、非加熱で PVC からの脱塩素が可能なメカノケミカル(MC)技術に着目し、その有効性を明確に示す基礎研究成果をまとめたものであり、6 章よりなる。

第 1 章 緒 論

本章では、PVC の概要、PVC 廃棄物の現状と処理について述べ、近年の研究および技術開発事例を列举すると共に、PVC 廃棄物処理の課題を示した。課題解決のためには、PVC からの安全かつ経済的な脱塩素が重要であることを述べ、その手段として、MC 技術を挙げ、技術内容・特徴を記述するとともに、PVC の脱塩素処理に MC 技術を適用することの意義について述べた。その上で、本研究の目的と検討すべき研究概要を示した。

第 2 章 酸化物を添加剤とした PVC のメカノケミカル脱塩素に関する研究

本章では、自然界にほぼ無尽蔵に存在し、かつ、我々の産業活動の結果として生ずる廃棄物中にも多量に存在する酸化物 CaO 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 および Al_2O_3 それぞれを PVC に添加し、遊星ミルを用いて、大気圧下室温で乾式粉碎 (MC 処理) した場合の PVC の脱塩素反応および酸化物の PVC に対する反応効果についてまとめた。

・実験

PVC および酸化物 (CaO 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 および Al_2O_3) には、市販の粉末試薬を用いた。試料は、PVC と酸化物の一つとを、PVC 中の Cl に対する酸化物 (MO) 中の金属 (M) $[\text{M}/\text{Cl}]$ が、所定のモル比となるように混合することで調製し、混合物重量は 3.0g とした。MC 処理は、遊星ミル (Pulverisette-7, Fritsch, Germany) を用い、内部を乾燥空気で置換した内径 40mm、容量 50cm^3 のステンレス製ポット内に、直径 15mm のステンレス製ボール 7 個と混合試料 3.0g を入れ、室温にて回転速度 600rpm で所定時間乾式粉碎することで行った。得られた産物は、迅速に、全てをポット内から試料保存容器に取り出し、容器

内を乾燥空気で置換後、外部空気が入らないように密栓した。

・評価サンプルの調製

MC 処理産物 1.5g を 250mL の蒸留水に分散させ、1 時間攪拌して、産物中の塩化物等の水溶性成分を抽出し、その後、ろ過により固液分離した。固液分離後の固体残渣は、60℃で 24 時間乾燥させた。乾燥残渣は、その 200mg を 15mL のテトラヒドロフラン (THF) に分散させ、3 分間振とうして、可溶性 PVC 成分が溶解された THF 溶液を調製した。この THF 溶液を食塩板上に滴下し、60℃で 30 分加温処理して THF を完全に蒸発させ、可溶性 PVC 成分からなる膜を作製した。

・評価

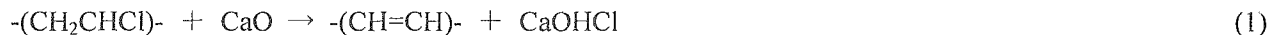
MC 処理産物について、粉末 X 線回折装置 (RINT-1100 Cu-K α , (株)リガク) により測定し、MC 処理後の産物の構成相を評価した。可溶性 PVC 成分からなる膜について、赤外吸収スペクトルメーター (Spectrum one、(株)パーキンエルマージャパン) により測定し、MC 処理後の PVC の化学構造を評価した。水洗ろ過後のろ液中に含まれる塩素イオン濃度について、イオンクロマトグラフィー (LC10 series、(株)島津製作所) により分析し、MC 処理後の PVC の脱塩素率を算出した。

・結果

Fig.1 には、MC 処理産物の XRD パターンを示す。PVC-CaO、PVC-Fe₂O₃ 系では、塩化物 (それぞれ CaOHCl、FeCl₂·2H₂O) が生成するが、PVC-SiO₂、PVC-Al₂O₃ 系では、塩化物は生成せず、HCl ガスが発生することが分かった。なお、PVC-Fe₂O₃ 系での MC 処理では、還元物 FeO も生成された。

Fig.2 には、MC 処理後の PVC の赤外吸収スペクトル測定結果を示す。全ての混合系において、MC 処理により、PVC 骨格中には、C=C 結合が形成されることが分かった。

以上の結果から、本実験系の MC 処理で起こる反応を PVC の単位ユニットを用いて Eqs.(1)~(4)と推定した。



Figs.3、4 には、PVC-CaO および PVC-Fe₂O₃ 系で MC 処理した場合の PVC の脱塩素率を示す。両系とも、MC 処理時間および酸化物量の増加で脱塩素率が向上することが分かった。

・結言

PVC を CaO および Fe₂O₃ と混合し MC 処理した場合には、塩化物 (CaOHCl、FeCl₂·2H₂O) を形成しながら PVC が脱塩素されることが分かった。PVC の脱塩素率は、MC 処理時間および酸化物量の増加で向上することが分かった。一方、PVC を SiO₂ および Al₂O₃ と混合し MC 処理した場合には、PVC は

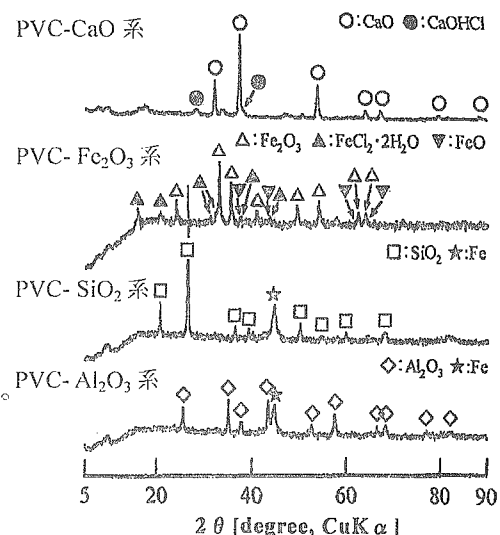


Fig.1 MC 処理産物の XRD パターン (M/Cl=1、6h 処理)

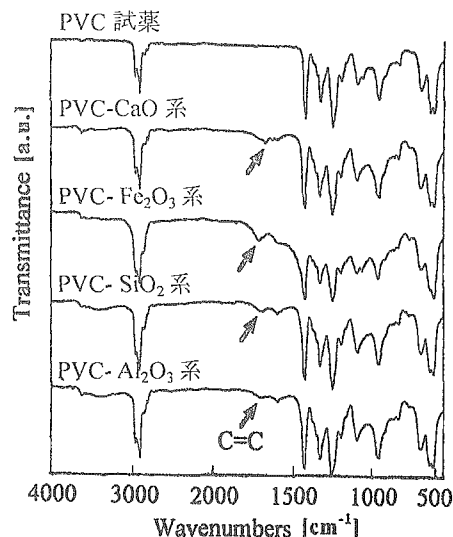


Fig.2 MC 処理した PVC の赤外吸収スペクトル (M/Cl=1、6h 処理)

分解され、HCl ガスが放出されることが分かった。

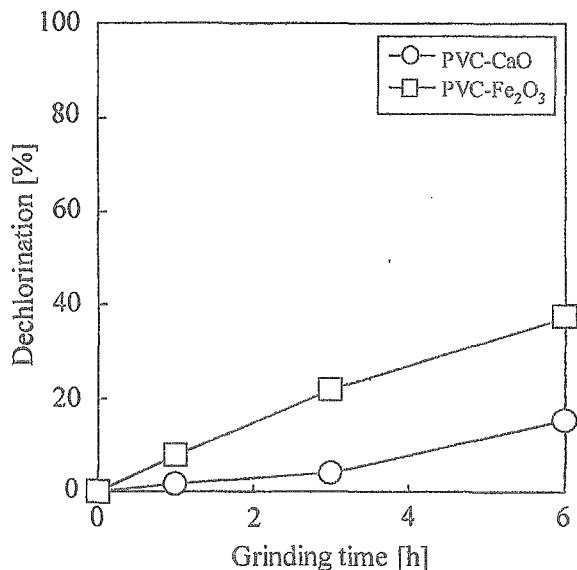


Fig.3 MC 処理時間と PVC の脱塩素率の関係
(PVC-CaO、PVC-Fe₂O₃ 系、M/Cl=1)

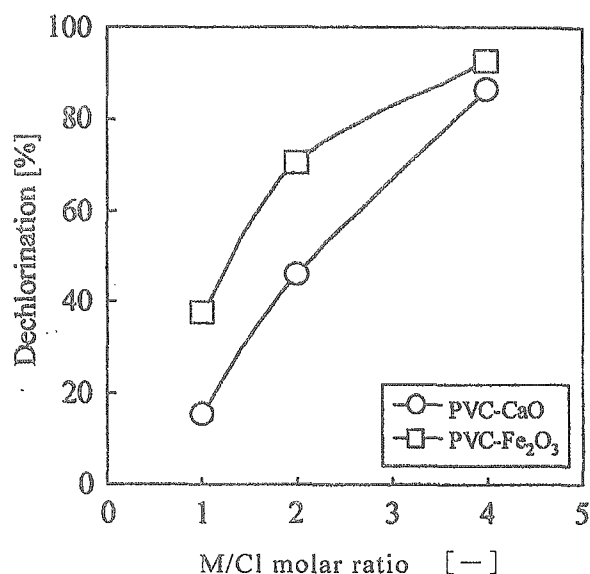


Fig.4 酸化物量と PVC の脱塩素率の関係
(PVC-CaO、PVC-Fe₂O₃ 系、6h 処理)

第3章 KOH および NaOH を添加剤とした PVC のメカノケミカル脱塩素に関する研究

MC 処理後の PVC のリサイクルを考慮した場合、KOH、NaOH 等の水溶性アルカリを添加剤として用いた方が、MC 処理後の水洗で添加剤の除去が可能となり、MC 処理後の脱塩 PVC を有機資源として活用する上で応用性が高い。そこで本章では、KOH および NaOH それぞれを PVC に添加し、遊星ミルを用いて乾式粉碎した場合の PVC の MC 脱塩素反応および脱塩素特性についてまとめた。

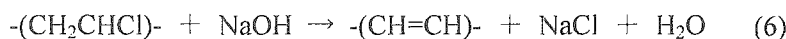
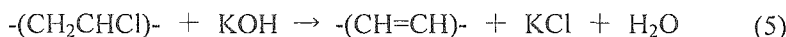
また、PVC の中には、難燃性の向上、高温域での諸物性の改良を狙いとした塩素化 PVC も存在する。そこで本章では、NaOH を用いた乾式粉碎を塩素化 PVC に適用した場合の効果についてもまとめた。

・実験と評価

PVC には、塩素含有率が 56.7wt% (通常 PVC)、64.0wt% および 69.5wt% (塩素化 PVC) の粉末試薬を用いた。KOH および NaOH には、市販のペレット状試薬を用いた。試料は、上記 PVC それぞれと KOH または NaOH とを、PVC 中の Cl に対する KOH または NaOH 中の金属 ([K/Cl] または [Na/Cl]) が、所定のモル比となるように混合し、混合物重量は 3.0g とした。MC 処理および処理物の評価は、第2章と同一手法で行った。

・結果

MC 処理により、KOH、NaOH は、PVC と MC 反応し、塩化物 (KCl および NaCl) が生成されると共に、PVC 骨格中には $-(CH=CH)-$ が形成されることが分かった。PVC-KOH および PVC-NaOH 系の MC 処理で起こる反応は、Eqs.(5)、(6)と推定された。



Figs.5、6 には、PVC-KOH および PVC-NaOH 系で MC 処理した場合の PVC の脱塩素率を示す。脱塩素速度は、KOH を用いた場合の方が、NaOH を用いた場合よりも、MC 処理初期では速いが、MC 処理を進めると、生成水を吸収することで、次第に KOH の

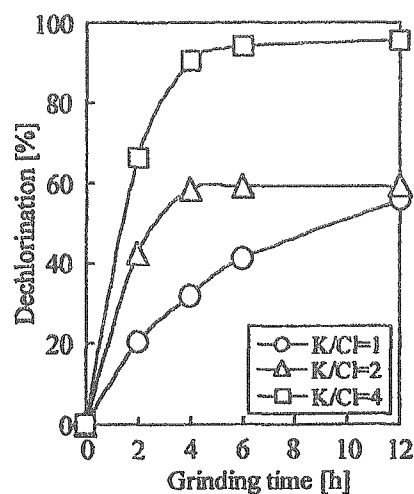


Fig.5 MC 処理時間と PVC の脱塩素率の関係 (PVC-KOH 系)

強い潮解性が顕著となり低下することが分かった。K/Cl を 2 とした場合、4 時間以上の MC 処理では、産物はペースト化し、それ以上の MC 脱塩素反応の進行が阻害されることが分かった。

塩素化 PVC と NaOH との MC 処理でも、基本的には、同様の現象が発現するが、PVC 骨格中には、 $-(CH=CH)-$ のみならず $-(CH=CCl)-$ も形成される可能性があり、MC 反応は、Eq.(6)に加え、Eqs.(7)、(8) も進行すると推定された。

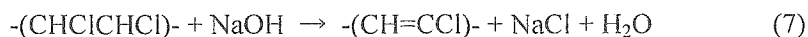


Fig.7 には、Na/Cl を変化させて 6 時間 MC 処理した場合の塩素化 PVC の脱塩素率を示す。塩素化 PVC の場合、NaOH の量を増加させても、必ずしも脱塩素率は向上しないことが分かった。これは、塩素化 PVC の場合、系に占める Cl と Na の量が多いため、脱塩素速度が速く、生成水分量が多くなり、未反応の NaOH の潮解性が大きく刺激され、MC 反応の進行が阻害されるためと考えられた。

・結言

PVC に KOH および NaOH を添加して MC 処理した場合でも、PVC の MC 脱塩素反応は進行することが分かった。KOH を用いた場合には、自身の潮解性が強いいため、PVC の脱塩素の効率化には、K/Cl の制御が重要因子であることが分かった。一方で、NaOH を用いた MC 脱塩素反応は、塩素化 PVC でも同様に起こるが、塩素化 PVC の場合、生成水分量が多く、NaOH の反応性を大きく低下させるため、Na/Cl の制御が、脱塩素の効率化の重要因子であることが分かった。

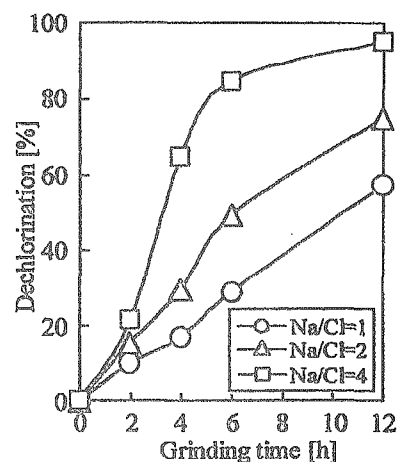


Fig.6 MC 処理時間と PVC の脱塩素率の関係(PVC-NaOH 系)

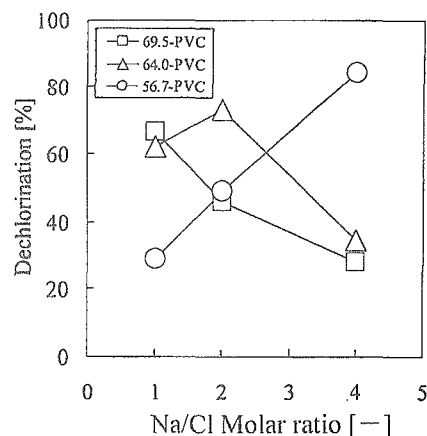


Fig.7 NaOH 量と塩素化 PVC の脱塩素率の関係(6h 処理)

第 4 章 PVC のメカノケミカル脱塩素に対する炭化水素樹脂および可塑剤の存在の影響に関する研究

PVC 廃棄物は、PVC 単独で存在することは少なく、多かれ少なかれ他の樹脂等が混在・複合された状態で存在している。本章では、実際の PVC 廃棄物を想定し、PVC に炭化水素樹脂が複合・混在されたケースと、PVC に可塑剤が含有されたケースを想定した実験を行い、炭化水素樹脂および可塑剤の存在が PVC の MC 脱塩素に及ぼす影響についてまとめた。

・実験と評価

PVC には、市販の粉末試薬を用いた。炭化水素樹脂には、市販のポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS) およびポリブタジエン (PBD) 試薬を用い、それぞれを数 mm にカットした後、PVC に対し 16.7wt% の割合で混在させた。一方、可塑剤含有 PVC には、三菱化学(株)製のビニルシート (PVC : 64.0wt%、可塑剤 (フタル酸エステル) 33.0wt%、その他 : 3wt%) を用い、5mm 角にカットした。また、可塑剤含有 PVC から可塑剤を除去したもの (可塑剤除去 PVC) も用意した。試料は、上記それぞれと NaOH (市販のペレット状試薬) とを、PVC 中の Cl に対する NaOH 中の Na([Na/Cl]) が、所定のモル比となるように混合し、混合物重量は 3.0g とした。MC 処理および処理物の評価は、第 2 章と同一手法で行った。

・結果

Fig.8 は、炭化水素樹脂の存在が、Fig.9 は、可塑剤の存在が、それぞれ PVC の脱塩素に及ぼす影響を示したものである。PVC に、炭化水素樹脂および可塑剤が存在すると、PVC の MC 脱塩素反応は阻害されることが分かった。炭化水素樹脂が存在する場合において、MC 脱塩素反応の阻害の程度は、樹脂の硬度が低下するほど顕著となったが、これは、処理媒体が軟化し、MC 処理で系に付与される機械的衝撃および剪断エネルギーが緩和されるためと考えられた。この考えは、可塑剤の存在による PVC の軟化にも当てはまると考えた。しかしながら、PVC に炭化水素樹脂および可塑剤が存在しても、NaOH 添加量の増加により、PVC の脱塩素率を向上させることができることが分かった。

なお、産物の粉末 X 線回折測定および赤外吸収スペクトル測定結果から、PVC に炭化水素樹脂および可塑剤が存在しても、PVC の MC 脱塩素反応そのものが変化することはないと推定された。

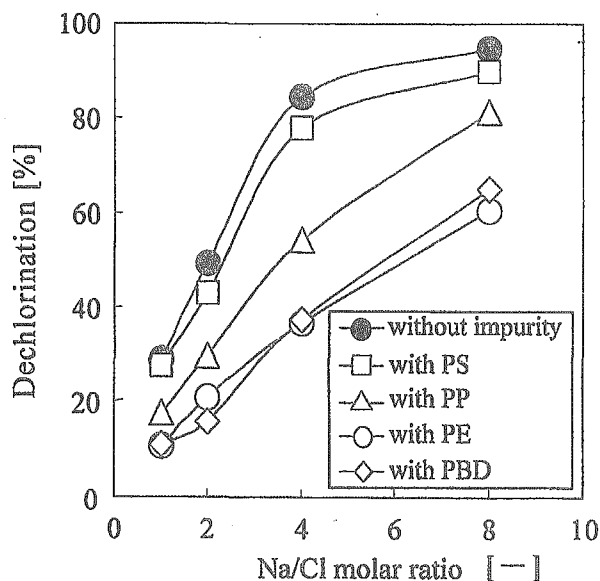


Fig.8 炭化水素樹脂の存在が PVC の脱塩素率に及ぼす影響(6h 処理)

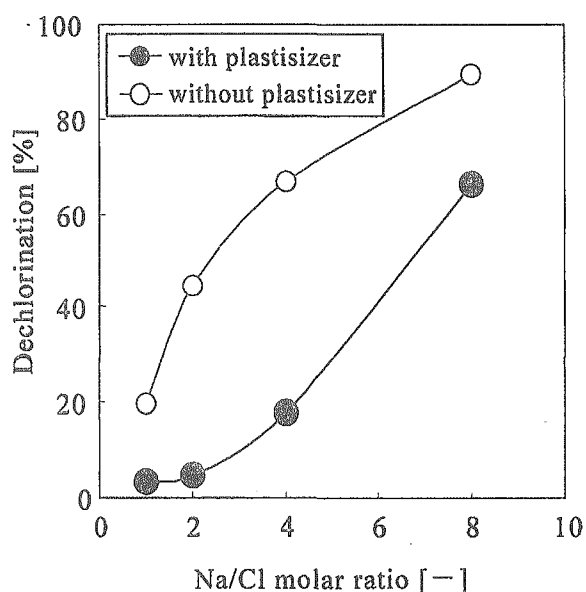


Fig.9 可塑剤の存在が PVC の脱塩素率に及ぼす影響(6h 処理)

・ 結言

PVC に炭化水素樹脂や可塑剤が存在すると、PVC の MC 脱塩素反応は阻害されるが、NaOH 添加量を増加させることで、この阻害の影響を低下させることが分かった。なお、PVC に炭化水素樹脂および可塑剤が存在しても、PVC の MC 脱塩素反応そのものが変化することはないと推定された。

第5章 メカノケミカル処理した PVC の熱分解挙動に関する研究

PVC の MC 脱塩素技術は、簡易・安全・確実な技術である。従って、設備の複雑化、処理コスト高といった種々の課題が残存している熱処理を基調とした PVC 廃棄物の処理に対し、前処理技術として、MC 脱塩素技術の適用を図ることは有意義であると考えられる。本章では、NaOH と共に MC 処理した PVC の熱分解挙動の解析を試み、解析結果を基に、PVC 廃棄物処理における前処理として、MC 処理を適用することの有効性についてまとめた。

・ 実験と評価

PVC (粉末状) および NaOH (ペレット状) には、市販の試薬を用いた。試料は、PVC と NaOH とを、PVC 中の Cl に対する NaOH 中の Na([Na/Cl])が、所定のモル比となるように混合し、混合物重量は 3.0g とした。混合試料の MC 処理は、第2章記載の遊星ミルを用い、第2章と同一条件で行った。MC 処理産物は、第2章と同様の水洗ろ過処理を行い、得られた固体残渣を 60℃で 24 時間乾燥させ、乾燥

残渣の熱分解挙動を熱重量分析計（TG320C、Seiko Instruments Inc.）で解析した。測定は、乾燥残渣 10mg を白金セル上に載せ、乾燥空気を 50mL/min で流通させながら、20℃から 750℃の範囲を昇温速度 10℃/min で加熱させて行った。

・結果

Fig.10 には、MC 処理前後の PVC の熱分解曲線を示す。PVC を MC 処理すると、脱塩化水素開始温度と終了温度および熱分解終了温度が低下することが分かった。特に、脱塩化水素開始温度と終了温度の低下には、MC 脱塩素によるアリル塩素 ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$) (C-Cl 結合エネルギー(774kJ/mol)は、アリル塩素だと 724kJ/mol と低い) の形成が大きく寄与していると考えられた。

Fig.11 には、Na/Cl を 1 とし、MC 処理時間を変化させて得られた PVC の脱塩素開始温度と終了温度を示す。脱塩素開始温度は、MC 処理を進めても大きな低下はないが、脱塩素終了温度は、MC 処理を進めることで低下していくことが分かった。

Fig.12 には、Na/Cl を 1 とし、MC 処理時間を変化させて得られた PVC の熱分解終了温度を示す。MC 処理を進めることで、熱分解終了温度は低下していくことが分かった。

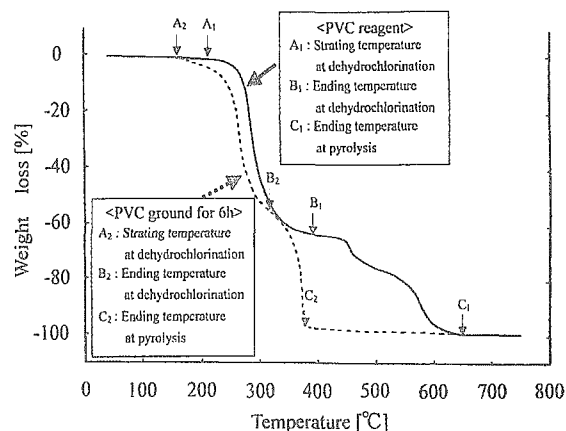


Fig.10 MC 処理前後の PVC の熱分解曲線
(Na/Cl=1, 6h 処理)

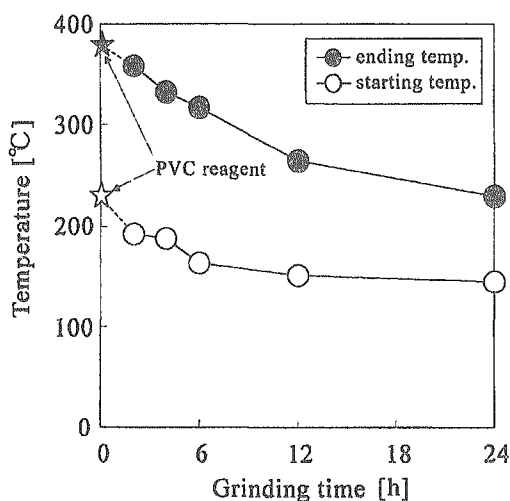


Fig.11 PVC の脱塩素開始温度と終了温度
(Na/Cl=1)

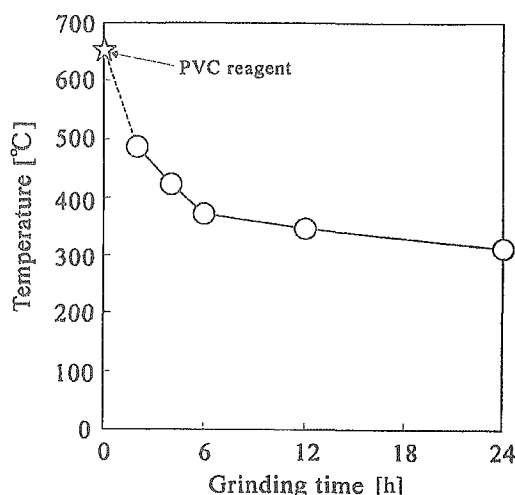


Fig.12 PVC の熱分解終了温度
(Na/Cl=1)

・結言

前処理として、PVC を MC 処理すると、その後の加熱工程での PVC の脱塩化水素および熱分解が容易になり、脱塩化水素および熱分解の効率化が図れる可能性があることが分かった。PVC の脱塩素処理に MC 技術を適用することは有効であり、熱処理の前工程に MC 処理を取り入れることで、PVC 廃棄物処理の効率化が図られ、PVC 廃棄物の新しい処理プロセス確立の推進が期待できると考えられた。

第6章 結 論

本章では、各章の結言を要約し、本研究の内容を総括すると共に、今後の課題について言及した。

論文審査結果の要旨

ポリ塩化(PVC)は化学的、熱的安定性に優れ、かつ、安価であるなどの理由で日常製品のみならず工業製品としても多用されている。これら PVC 製品はやがては廃棄されるが、これを再利用するには脱塩素が不可欠である。本研究では、メカノケミカル法を利用し、種々の脱塩素剤を選定し、非加熱での PVC の脱塩素機構、脱塩素処理後の産物の特性ならびに熱エネルギー回収に関する研究を纏めた内容であり、全章 6 章より構成される。

第 1 章は緒論であり、PVC の組成、種類と廃棄物の現状などを概説し、廃棄物処理の法の現状を述べ、本研究の必要性について言及している。

第 2 章は、PVC と種々の酸化物との室温下での混合粉碎によるメカノケミカル (MC) 脱塩素処理を実施し、MC 脱塩素反応についての検討結果を纏めたものである。PVC に添加した酸化物としては CaO 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 の 4 種類であり、MC 脱塩素反応の可否について実験的に示し、反応前後の産物の変化について考察している。結果として、 CaO と Fe_2O_3 が MC 脱塩素を可能にすることを提示し、反応機構を明確にしている。

第 3 章は、脱塩素剤として NaOH と KOH の固体アルカリを選択し、PVC との MC 反応性に関する実験を実施し、その結果を基に MC 脱塩素反応機構、生成物の特性評価を行い、添加した 2 種類の固体アルカリによる脱塩素率、反応機構の違いを明確にしている。

第 4 章は、脱塩素剤として NaOH (固体) とし、PVC に含まれる可塑剤 (フタル酸エステル) や他の樹脂 (ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリブタジエン) 存在下での PVC との MC 反応実験を行い、PVC の脱塩素に及ぼす可塑剤や樹脂の影響について検討した結果を示している。可塑剤や樹脂の存在は、PVC の脱塩素率を低下させるが、その度合いが種類によって変化することを定量的に明確にした。

第 5 章は、PVC- NaOH 系で MC 処理し脱塩素した産物の熱分解挙動に関する考察を纏めたものである。処理産物は容易に熱分解しやすくなり、MC 処理するとその後のプロセスが有利になる可能性があることを示した。

第 6 章は結論であり、各章の結言を纏めると共に、今後の課題について言及している。

よって、本論文は博士(学術)の学位論文として合格と認める。